

⑤1

Int. Cl. 2:

B 01 D 13/04

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DE 26 50 341 A 1

①1

Offenlegungsschrift 26 50 341

②1

Aktenzeichen:

P 26 50 341.3-41

②2

Anmeldetag:

3. 11. 76

④3

Offenlegungstag:

11. 5. 78

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1 —

⑤4

Bezeichnung:

Hohlfasermodule

⑦1

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦2

Erfinder:

Elgeti, Klaus, Prof. Dr., 5072 Schildgen; Lahrs, Jürgen, Dr., 5000 Köln;
Bonin, Wulf v., Dr., 5090 Leverkusen

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 26 50 341 A 1

Patentansprüche

1. Hohlfasermodule für osmotische Trennverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß in ihm die Hohlfasern als Gelege und in einem im Wesentlichen nicht-parallelen Faserverlauf in Ebenen angeordnet sind, die im wesentlichen senkrecht zur Durchströmungs- und Achsrichtung des Moduls liegen und, daß sich die Öffnungen der Hohlfasern am Umfang des Moduls befinden.
2. Hohlfasermodule nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem oder mehreren scheibenförmigen Teilmodulen besteht, die gegebenenfalls aufeinander gestapelt den Gesamtmodul darstellen und gegebenenfalls auswechselbar sind.

Hohlfasermodul

Die Erfindung betrifft einen Hohlfasermodul für osmotische Trennverfahren.

Osmotische Trennverfahren werden seit langem benutzt und beschrieben. Die Trennmembran ist zumeist eine Folienbahn, die geeignet aufgespannt ist, ein Rohr oder eine Hohlfaser.

Die Permeationsrichtung in Hohlfasern kann von innen nach außen oder, insbesondere bei erhöhten Arbeitsdrücken, von außen nach innen gerichtet sein. Für die technische Anwendung werden die Hohlfasern in bestimmter Art und Weise in einem Apparat angeordnet, der als sogenannter Modul in einer Anlage zur osmotischen Trennung von z.B. in wässriger Lösung vorliegenden Substanzgemischen dient.

Besonders gut geeignet sind derartige Hohlfasermodule etwa zur Wasserentsalzung durch Reversomose, da sie eine hohe spezifische Trennleistung haben, d.h. pro Volumeneinheit des Trennorgans ist eine große trennwirksame Oberfläche gegeben.

3

Solche Hohlfasermoduln sind zumeist so aufgebaut, daß ein Hohl-faserbündel mit annähernd parallel liegenden Fasern axial in einem druckfesten Rohr untergebracht ist. Das Druckrohr wird z.B. durch eine zentral-axiale Einleitung mit dem Substanzgemisch unter Druck beschickt und besitzt einen radialen Auslaß für das Konzentrat. Das Permeat tritt aus den Öffnungen der an den Rohrenden dichtend verklebten Hohlfasern aus.

Da bei derartigen Konstruktionen jedoch aufgrund der zwischen den Hohlfaseroberflächen des Hohlfaserbündels unzureichenden Strömungsverhältnisse nur geringe oder keine Turbulenzen erzielt werden, bilden sich leicht Konzentrationsschichten auf den Faseroberflächen, die zu Konzentrationspolarisation und Ablagerungen führen. Ein großer Teil der theoretischen Vorteile eines Hohlfasermoduls wird so wieder zunichte gemacht.

Deshalb hat man z.B. gemäß DT-OS 2 400 020 versucht, die Hohlfasern nicht parallel zur Achsrichtung des Hohlfasermoduls anzuordnen, sondern in Wendeln, die sich kreuzen, um so eine größere Turbulenz bei der Durchströmung des Hohlfaserbündels von innen nach außen durch das Substanzgemisch zu erzielen.

Obgleich derartige Verfahrensweisen eine Verbesserung darstellen, können sie die prinzipielle Schwierigkeit eines rohrförmigen Hohlfasermoduls mit z.B. zentraler Einleitung nicht beheben, da nämlich die Strömungsgeschwindigkeit von der Achse zur Peripherie abnimmt und somit ein inhomogenes Strömungsfeld vorliegt, das die Hohlfasern nur zum Teil in der richtigen Weise beaufschlagen kann.

Die hierin liegende Schwierigkeit ist allen bisher bekannten Hohlfasernmoduln mehr oder weniger ausgeprägt gemeinsam.

Die bisherigen Konstruktionen nutzen im wesentlichen die Möglichkeit, mit Hohlfasern Moduln zu bauen, die eine schlanke Form aufweisen, d.h. in denen die Hohlfasern ihre größte Längenausdehnung in Richtung der Modulachse aufweisen und im allgemeinen eine größere Länge haben als dem Durchmesser des zumeist rohrförmigen Moduls entspricht und radial von innen nach außen von dem Substanzgemisch durchströmt werden. Die Konstruktion des Moduls gemäß FR-PS 2 222 134 weicht von den oben genannten ab, indem ein Gewebe senkrecht zur Durchströmungsrichtung in einem Rohr angeordnet ist, so daß die Öffnungen der Hohlfasern auf dem Umfang liegen.

Die Konstruktion des Moduls nach der FR-PS 2 222 134 ist in sofern nachteilig, als bei Gewebe und Gewirkeherstellung die Hohlfaser zwangsläufig unkontrollierbar gereckt und gequetscht wird, wodurch eine Schädigung der osmotischen Eigenschaften resultiert. Es ist davon auszugehen, daß die ursprünglichen Eigenschaften in einer asymmetrischen Holfasermembran durch mechanische Beanspruchungen, wie sie beim textilen Verarbeitungsprozeß unvermeidbar sind, verändert werden.

DOS 2 433 421 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Hohlfasernmoduln, bei dem die Hohlfasern um einen Rahmen gewickelt und dann ein- oder beidseitig geöffnet werden. Bei diesem Verfahren liegen jedoch die Hohlfasern wiederum weitgehend parallel, was zwar eine große Packungsdichte aber auch wieder die ungünstigen Strömungsverhältnisse zwischen parallel liegenden Fasern bewirkt.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die geschilderten Nachteile zu vermeiden, und insbesondere Vorteile hinsichtlich der Ausformungen der Moduln und hinsichtlich der Strömungsverteilung über die Querschnitte zu erzielen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Hohlfasermoduln, in denen die Hohlfasern als unregelmäßiges Gelege in Ebenen angeordnet sind, die im wesentlichen senkrecht zur Durchströmungs- und Achsrichtung des Moduls liegen und in denen sich die Öffnungen der Hohlfasern am Umfang des Moduls befinden.

Die erfindungsgemäßen Hohlfasern liegen nicht als Gewebe oder Gewirke in Achsrichtung des Moduls, sondern als Gelege, im wesentlichen nicht paralleler Fasern in der Ebene, die senkrecht zur Modulachse liegt, wobei natürlich Abweichungen von der Senkrechten möglich sind. Die Öffnung der Hohlfasern befindet sich nicht mehr an den Enden des Modulrohres in einer Ebene senkrecht zur Modulachse, sondern auf der Peripherie, auf dem Mantel des Moduls. Das Durchströmen des Moduls mit dem Substanzgemisch geschieht im wesentlichen senkrecht zur Hohlfaserrichtung, zumeist achsparallel durch den Modul hindurch, das Permeat tritt am Umfang des Moduls aus.

Die vorliegende Konstruktion eines Hohlfasermoduls besteht demnach darin, daß in ihm die Hohlfasern als nicht gewebtes oder gewirktes Gelege in Ebenen angeordnet sind, die im wesentlichen senkrecht zur Achsrichtung des Moduls liegen, so daß die Öffnungen der Hohlfasern sich am Umfang des Moduls befinden und das Substanzgemisch den Modul axial bei Queranströmung der Hohlfasern durchströmt.

Die Konstruktion hat u.a. folgende Vorteile und Ausformungen:

Wenn der Modul axial vom Substanzgemisch durchströmt wird, ist die Strömungsverteilung über den gesamten Querschnitt gleichmäßig und damit ist auf Grund einer gleichmäßigen Beaufschlagung aller Fasern ein verbesserter Stoffübergang und somit eine erhöhte Trennleistung zu erwarten. Zufuhr vom Substanzgemisch über spezielle Einlaßvorrichtungen am Modulumfang (Mantel) ist außerdem möglich.

Der Modul kann einen runden, quadratischen oder sonstwie geformten Querschnitt aufweisen.

Der Modul kann, wie z.B. auch in der FR-PS 2 222 134 beschrieben, aus vielen Scheiben bestehen, in deren Ebenen die Hohlfasern angeordnet sind und sich an der Peripherie der Scheibe öffnen. Diese Scheiben können aufeinandergelegt, zusammengepreßt zu einem Modul variabler Länge mit auswechselbaren Einheiten zusammengefügt werden (Baukastenprinzip). Die Dicke der Scheiben ist ebenfalls variabel.

Die Hohlfasern können in der Ebene annähernd senkrecht zur Modulachse als einfaches Gelege angeordnet sein, was eine Vielfalt von Möglichkeiten bedeutet. Im Falle eines einfachen Geleges können völlig unverarbeitete Hohlfasern verwendet werden, d.h. die vorherige Anfertigung eines Gewebes oder Gewirkes ist nicht notwendig. Dies stellt einen entscheidenden Vorteil gegenüber der Lehre der FR-PS 2 222 134 dar, da die Hohlfasern nicht durch eine Verarbeitung beansprucht werden und somit keine Schädigung erleiden.

Der Strömungswiderstand im Modul oder in den zum Modul zusammenfügbaren Einzelelementen (Scheiben) kann durch die Dichte der Faseranordnung gewählt und gegebenenfalls über die Länge des Moduls variiert werden, um Strömungsverluste so gering wie möglich zu halten.

Die Fasern können in der Faserebene quasi beliebig angeordnet sein, sie müssen jedoch mindestens zweimal im Umfang des Moduls bzw. der Modulscheibe befestigt sein und mindestens eine Faseröffnung am Umfang aufweisen. Da es zweckmäßig ist, die Fasern stets als Sehne durch die Faserebene senkrecht zur Achsrichtung des Moduls zu führen, so daß sie eine direkte Verbindung zwischen zwei auf dem Umfang des Moduls liegenden Punkten darstellen, sind die Faserlängen relativ kurz, und dadurch ist der Strömungswiderstand in den Fasern vorteilhaft gering.

Der Strömungsquerschnitt des Moduls kann rund, rechteckig oder anders geformt sein. Die Hohlfaseröffnungen können über den ganzen Umfang oder nur über bestimmte Zonen des Umfangs freiliegen.

Obgleich die Modulkonstruktion vorzugsweise für Hohlfasern mit Permeationsrichtung von außen nach innen geeignet ist, kann sie auch für Hohlfasern mit Permeation von innen nach außen verwendet werden, wobei dann vorteilhafterweise Moduln mit rechteckigem Querschnitt und Faseröffnungen an gegenüberliegenden Seiten der Kanalwände gewählt werden.

Es ist auch möglich, mehrere der erfindungsgemäßen Moduln, die z.B. als Rohre vorliegen, zu bündeln und mit gemeinsamer Zufuhr von Substanzgemisch zu versehen und das Permeat gemeinsam aufzufangen, z.B. indem man mehrere Moduln in einem größeren Rohr anordnet. Selbstverständlich ist neben der Parallelschaltung auch eine Reihenschaltung möglich.

Die Hohlfasern können asymmetrischen oder homogenen Aufbau haben. Die erfindungsgemäßen Moduln können zur Trennung gasförmiger oder flüssiger Substanzgemische Verwendung finden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Moduln kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, wovon einige beispielhaft erläutert seien, ohne daß die angegebenen Maße oder Verfahrensweisen eine Einschränkung des Erfindungsgedankens darstellen:

Man kann aus einem flächigen Gelege aus Hohlfasern Scheiben ausstanzen. Diese Scheiben, die beispielsweise rund sind, enthalten die Fasern gemäß der vorgegebenen Gelegerichtung. Die Fasern können zwar mehr oder weniger parallel laufen, sollen jedoch im wesentlichen keine direkte Parallellagerung Seite an Seite besitzen, oder auch aus mehreren Schichten unregelmäßig angeordneter Fasern bestehen, die gegeneinander in der Faserrichtung gedreht sind, so daß sich kreuzende Faserrichtungen ergeben.

Die ausgestanzten Scheiben werden jetzt an ihrem Umfang gegebenenfalls unter Rotation mit einem Epoxydharz getränkt, so daß ein Kunstharzring entsteht, in dem die Fasern aufgespannt sind. Man kann jetzt die so vorbehandelten Faserscheiben aufeinanderlegen, bis eine Art Zylinder entsteht, in dessen Innerem die Fasern frei, an dessen Peripherie sie im Kunstharz eingebettet sind. Selbstverständlich kann man zur Erhöhung der Druckfestigkeit zwischen die einzelnen Faserlagen (Scheiben) noch Metallringe, Drahringe oder Wendeln und sonstige Verstärkungselemente aus Glasfasern oder sonstigen Fasern und verstärkenden Füllstoffen oder Geweben einarbeiten. Auch das Einbringen von axialen Verstärkungselementen beim Aufbau des Moduls, z.B. durch Einarbeiten von axialen Drähten in der Peripherie, ist möglich.

Nach dem Aushärten des Epoxidharzes oder des gegebenenfalls andersartigen zum Einsatz gelangten Gießharzes, etwa ungesättigter Polyesterharz, Isocyanatharz, Cyanatharz, Imidharz, erhält man den Modulring, der je nach Höhe des aufgebauten Zylinders bereits die gesamte Modullänge aufweist oder ein Teilelement dieses Moduls ist.

Anschließend werden die Faseröffnungen an der Peripherie des Zylinders freigelegt, indem man ihn bei möglichst tiefer Temperatur abdrehet bis die Hohlfaserenden offen liegen, oder indem man die Mantelfläche abschleift, wobei sich Naßschleifverfahren besonders bewähren.

Anschließend kann der Modul nach Anbringen der Zuführung- und Abführungsarmaturen verwendet werden, bzw. durch Zusammenpressen oder -flanschen mehrerer zylindrischer Einzelelemente, die gegebenenfalls bereits entsprechende Beschläge eingearbeitet enthalten, vervollständigt werden.

Eine Variation dieser Herstellungsweise für den erfindungsgemäßen Hohlfasermodule besteht darin, daß man die Scheiben aus dem Gelege ausstanzt und nun auf dieser Scheibe zentralsymmetrisch einen Ring mit dem Gießharz tränkt, der noch ca. 0,5 mm der Faserscheibe an der äußersten Peripherie unbenetzt läßt. Jetzt baut man wieder, wie vorher beschrieben, den Modul oder das zylindrische Teilstück des Moduls auf.

Nach dem Aushärten des aus den aufeinandergeschichteten, ringförmig mit Harz getränkten Faserscheiben bestehenden Zylinders ragen die Faserenden aus der Peripherie des Zylinders heraus und können komplikationslos ab- bzw. aufgeschnitten werden.

Die so nach dem einen oder anderen Verfahren hergestellten Zylinder können auch zur weiteren Druckstabilisierung in Rohre aus porösem Material, z.B. Sintermetall eingepasst werden.

Eine andere mögliche Verfahrensweise besteht darin, daß man, ausgehend von einer oder mehreren, z.B. endlos auflaufenden Hohlfasern oder Hohlfasersträngen zwischen senkrecht und z.B. kreisförmig angeordneten gegebenenfalls in der Höhe nachstellbaren Nadeln ein Netzwerk spannt, wobei die Hohlfasern nicht über den Mittelpunkt geführt zu werden brauchen, und dieses Netzwerk Schicht für Schicht bis zu einer gewünschten Höhe aufbaut.

Es entsteht hierbei ein annähernd zylindrisches Gebilde, in dem die Fasern annähernd senkrecht zur Zylinderachse verlaufen, und das am Umfang durch den achsparallelen Nadelkranz stabilisiert ist. Dann tränkt man die Peripherie des Zylinders mit einem Epoxydharz oder einem anderen Gießharz bis eine Eindringtiefe des Harzes in den ca. 10 cm Durchmesser aufweisenden Zylinder von ca. 2 cm erreicht ist. Hierbei ist es zweckmäßig, den Zylinder während des Tränkens und des anschließenden Aushärtens in Rotation zu versetzen. Nach dem Aushärten wird der Zylinder soweit abgedreht, daß die Faserenden freiliegen. Das so erhaltene Rohr ist als Hohlfasermodule zu verwenden, nach dem gegebenenfalls eine verstärkende Ummantelung und/oder die nötigen Armaturen angebracht sind.

11

Mit Hohlfasern werden im Rahmen der Erfindung Fasern bezeichnet, die eine röhrenförmige Form aufweisen, d. h. diese Fasern weisen in der Mitte einen durchgehenden Kanal, der ungefähr in Achsrichtung der Faser verläuft, auf, der frei von makromolekularem Material ist.

Die bei der Erfindung verwendeten Hohlfasern können auf jede bekannte Art hergestellt sein, insbesondere sind die in den Französischen Patentschriften 1 307 979, 1 586 563 und 2 017 387 und in der US-Patentschrift 3 674 628 beschriebenen Fasern aufgeführt, wobei diese Fasern homogen oder mikroporig oder anisotrop sein können (d.h. z.B. eine Haut haben). Sie können im Schmelzspinnverfahren, im Trockenspinnverfahren (Verdampfung von Lösungsmittel) oder auch im Naßspinnverfahren bei Fällbad (Erstarrung) hergestellt sein. Die in der Erfindung verwendeten Fasern weisen einen Außendurchmesser, im allgemeinen zwischen 5 μ und 3 mm auf, vorzugsweise zwischen 0,05 und 1,5 mm.

Die genaue Beschaffenheit der Hohlfasern kann entsprechend der in Betracht gezogenen Anwendungsform ausgewählt werden (Gaspermeation, Dialyse, Piezodialyse, Thermodialyse, direkte Osmose, inverse Osmose, Thermoosmose, Ultrafiltration, Hyperfiltration, Diaphragma).

Als Ausgangsmaterial für die Hohlfasern können beispielsweise Polyamide, Polyimide, Polybenzoxyzindione und Celluloseester verwendet werden.